

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 19/01

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1543 152

Aktenzeichen: P 15 43 152.4 (L 51519)

Anmeldetag: 31. August 1965

Offenlegungstag: 31. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 1. September 1964

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 393617

⑥4

Bezeichnung: Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Paraffinen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: The Lummus Company, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Vorwerk, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Emil, Patentanwalt,
8031 Gröbenzell

⑦2

Als Erfinder benannt: Sze, Morgan Chuan-Yuan, Garden City, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 18. 7. 1968

BEST AVAILABLE COPY

7. 69 909 831/1375

10/110

DT 1543152

1543152

169/65 DrV/G

Dr. Expl.

THE LUMMUS COMPANY,
385 Madison Avenue, New York, N.Y. (V.St.A.)

Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen,
insbesondere Paraffinen.

Die Erfindung richtet sich auf ein Dehydrierverfahren und insbesondere auf ein kontinuierliches katalytisches Dehydrierverfahren zur Umwandlung von Paraffinen zu Olefinen und Polyolefinen und insbesondere zu Diolefinen.

Die Dehydrierung von Paraffinen zu Mono- und Polyolefinen wird normalerweise in einem Kreislaufverfahren in Reaktionsweisen, die an einem Chromoxyd-Aluminiumoxyd-katalysator erfolgen, durchgeführt. Durch periodisches Abbrennen von angesammeltem Koks auf dem Katalysator wird eine Reaktionstemperatur von etwa 593 - 677°C (1100 - 1250°F) aufrechterhalten. Der Kreislauf ist umständlich, die Betriebsläufe sind verhältnismäßig kurz und die Reaktoren sind kostspielig. Weiterhin ist beispielsweise die Reaktion zu Butadien begrenzt, da für hohe Ausbeuten geeignete Bedingungen

000031/1375

auch eine Koksbildung begünstigen.

Die Erfindung gibt ein kontinuierliches katalytisches Dehydrierverfahren an, das durch eine wesentliche Verringerung der Reaktorkosten im Vergleich zu bisher bekannten Verfahren gekennzeichnet ist und das sich weiterhin durch gute Anpassungsfähigkeit hinsichtlich der Reaktionsschärfe auszeichnet.

Das Verfahren gemäß der Erfindung umfaßt ein Vorerhitzen des Reaktionsteilnehmerstroms auf Reaktionstemperatur, Suspendieren des Katalysators in dem Strom zur Bildung einer verdünnten Phase, Hindurchleiten der verdünnten Phase durch eine Reaktionszone mit einer Berührungszeit von etwa 1,5 bis 4,5 Sekunden bei einem Druck von etwa 0,63 - 1,05 ata (9-15 pounds per square inch absolute (psia)), Abziehen von Reaktionsprodukten, nicht-umgesetzten Reaktionsteilnehmern und Katalysator bei etwa 0,14 - 0,35 ata (2 - 5 psia), Abkühlen, Rückgewinnen des Katalysators zur Wiederverwendung und Gewinnen der Reaktionsprodukte.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein katalytisches Dehydrierverfahren mit einem verhältnismäßig billigen Reaktor zu schaffen, bei dem scharfe Dehydrierbedingungen für die Bildung von guten Ausbeuten an erwünschten Olefinen oder Polyolefinen aufrechterhalten werden können. Eine weitere Aufgabe ist die Schaffung eines mit verdünnter Phase in fluidisierten oder Wirbelschichtzustand arbeitenden Dehydrier-

000031/1375

BAD ORIGINAL

verfahrens. Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein wirksames, leistungsfähiges und wirtschaftliches Verfahren zur Umwandlung von Butan zu Butadien zu schaffen.

Andere Merkmale und technische Vorteile der Erfindung gehen aus der nachstehenden Beschreibung in Verbindung mit der anliegenden Zeichnung hervor, in der eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung teils als Fließbild teils als vereinfachter Schnitt dargestellt ist. Es ist ersichtlich, daß das Verfahren und die Vorrichtung in der Zeichnung stark schematisch dargestellt sind.

Die Erfindung wird am Ausführungsbeispiel der Umwandlung von Butan zu Butadien nachstehend weiter veranschaulicht. Frisches Butan wird in einer Menge von etwa 13 900 kg/h (30 600 lbs/hr) durch eine Leitung 1 zugeführt und über eine Pumpe 2 zu einer Leitung 3 gepumpt, in der es mit einem C₄-Rückführmaterial vermischt wird; letzteres wird einer Leitung 4 zugeführt und mittels einer Pumpe 5 in einer Menge von etwa 33 400 kg/h (73 500 lbs/hr) zugepumpt. Das C₄-Rückführmaterial enthält etwa 70 % Butane, 26 % Butene und geringe Mengen an Butadien, C₃ und C₅ Kohlenwasserstoffen. Die vereinigte Beschickung von etwa 47 300 kg/h (104 000 lbs/hr) in der Leitung 3 befindet sich bei einer Temperatur von etwa 38°C (100°F), wenn sie durch einen Wärmeaustauscher 6 geleitet wird, in dem sie auf etwa 82°C (180°F) erhitzt wird.

BAD ORIGINAL

909831/1375

Die erhitzte Beschickung fließt dann durch eine Leitung 7 zu einer Heizschlange 8, die in einem Ofen 9 angeordnet ist und in der die Beschickung auf eine Temperatur von etwa 593°C (1100°F) bis etwa 677°C (1250°F) und vorzugsweise etwa 635°C (1175°F) erhitzt wird.

Die Beschickung wird von dem Ofen 9 durch eine Leitung 10 geleitet und dann in eine Mehrzahl von parallelen Strömen aufgeteilt. Wenngleich in der anliegenden Zeichnung nur zwei derartige Ströme dargestellt sind, werden vorzugsweise in Verbindung mit den Mengen an Beschickung und Katalysator, die in diesem Ausführungsbeispiel angegeben sind, sechs derartige Ströme angewendet. Es ist somit ersichtlich, daß zur Vereinfachung und Verbesserung der Übersichtlichkeit nur zwei von sechs Strömen dargestellt sind, daß jedoch eine Mehrzahl von Strömen, wie beispielsweise sechs Ströme, in der gleichen Weise wie die beschriebenen zwei Ströme zur Anwendung gebracht werden können. Es ist ersichtlich, daß in kleinen Anlagen mit geringen Durchsätzen nur ein Strom zu einer Reaktorsteigeleitung erforderlich sein kann.

Wie aus der Zeichnung hervorgeht, werden gleiche Anteile der erhitzten Beschickung von der Leitung 10 in Leitungen 11 und 12 geführt, wobei der Fluß durch diese Leitungen mittels Ventilen 13 bzw. 14 geregelt wird. Katalysator wird von einem allgemein mit 15 bezeichneten Regenerator durch Leitungen 16 und 17, die unter der Regelung von Ventilen 18 bzw. 19 stehen,

abgezogen. Die erhitzte Beschickung in den Leitungen 11 und 12 befindet sich bei etwa $593 - 677^{\circ}\text{C}$ ($1100 - 1250^{\circ}\text{F}$) und der Katalysator in den Leitungen 16 und 17 befindet sich bei etwa $637 - 677^{\circ}\text{C}$ ($1180 - 1250^{\circ}\text{F}$), wenn diese Materialien vereinigt werden, um eine verdünnte Phase von Katalysator in der Beschickung in Reaktorleitungen 20 bzw. 21 zu bilden. Der Druck an den Einlaßenden der Leitungen 20 und 21 liegt im Bereich von etwa $0,63 - 1,05 \text{ ata}$ ($9 - 15 \text{ psia}$) und vorzugsweise etwa $0,84 \text{ ata}$ (12 psia). Die Reaktorleitungen 20 und 21 sind jeweils etwa $30,48 \text{ m}$ hoch mit einem Innendurchmesser von etwa $106,8 \text{ cm}$ ($3,5 \text{ feet}$).

Die in den Leitungen 20 und 21 gebildete verdünnte Phase strömt aufwärts mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa $24,4 \text{ m/sec}$ und vorzugsweise etwa $14,6 \text{ m/sec}$ ($50 \text{ ft. per second}$). Die mittlere Katalysatorkonzentration beträgt von $6,4 - 24,1 \text{ g/l}$ ($0,4 - 1,50 \text{ pounds per cubic foot}$) und liegt vorzugsweise bei etwa $14,5 \text{ g/l}$ ($0,90 \text{ pounds per cubic foot}$). Die Berührungzeit während des Durchgangs durch die Leitungen 20 und 21 liegt im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 4,5 und vorzugsweise etwa 2,1 Sekunden. Bei diesem Durchgang wird die Reaktionstemperatur zwischen etwa (1150°F und 1250°F) $620^{\circ} - 677^{\circ}\text{C}$ gehalten. In den Reaktorleitungen (20 und 21) tritt eine Dehydrierung ein, wobei die Reaktionswärme von dem heißen Katalysator zugeführt wird.

BAD ORIGINAL

80383171375

Nacheinander wird zunächst Butan zu Butenen dehydriert und die letzteren werden wiederum zu Butadien dehydriert. Die Bildung von Butenen wird durch einen niederen Kohlenwasserstoffdruck begünstigt, wobei jedoch, wenn der Kohlenwasserstoffdruck noch weiter zum Vakuum verringert wird, die Bildung von Butadien bevorzugt über die Bildung von Butenen begünstigt wird. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung schafft in optimaler Weise die für die aufeinander folgenden Dehydrierreaktionen günstigen Druckbedingungen. So begünstigen in dem unteren Teil einer jeden dieser Reaktorleitungen die Reaktionsbedingungen die Bildung von Butenen, und in dem oberen Teil der Reaktorleitungen fördern die Reaktionsbedingungen in entsprechender Weise die Bildung von Butadien. Beispielsweise sind Bedingungen der nachstehenden Art für diese Ausführungsform des Verfahrens typisch.

	<u>Am Boden</u>	<u>Am Kopf</u>
Temperatur, °C (°F)	552 (1225)	648 (1200)
Druck, ata (psia)	0,34 (12,0)	0,21 (3,0)
Dampfgeschwindigkeit, m/sec(ft/sec)	4,06 (13,3)	21,05 (69,0)
Katalysatordichte, g/l ($\frac{g}{ft^3}$)	25,3 (1,67)	5,3 (0,33)
Gesamthöhe des Reaktors, m(feet)	30,48 (100)	

Die Reaktionsprodukte werden aus jeder der Reaktorleitungen 20 und 21 in zweistufige Cyclonabscheider 22 bzw. 23 geleitet, in denen Katalysator und Reaktionsprodukte voneinander getrennt werden. Der Druck am oberen oder Produktende einer

665831/1375

BAD ORIGINAL.

jeden Reaktorleitung 20 und 21 liegt im Bereich von etwa 0,14 bis etwa 0,35 ata (2 - 5 psia) und vorzugsweise etwa 0,21 ata (3 psia). Es wird also ein wesentliches Druckgefälle in den Leitungen 20 und 21 aufrechterhalten, um die Erzeugung von Butadien in dem oberen Abschnitt oder der oberen Zone einer jeden der Leitungen 20 und 21 zu begünstigen. Gasförmige Reaktionsprodukte werden aus den Cyclonen 22 und 23 durch Leitungen 24 bzw. 25 entfernt, in einer Leitung 26 vereinigt und dann unmittelbar vor irgendeiner weiteren Behandlung abgekühlt oder abgeschreckt, um das Eintreten unerwünschter Reaktionen zu verhindern.

Der in den Cyclonen 23 und 22 abgetrennte Katalysator fließt darin abwärts und wird mit trockenem Inertgas gestrippt, z.B. mit Stickstoff, wobei dieses in die am Boden befindlichen Ausspül- oder Abstreifabschnitte der Cyclone aus einer Inertgaserzeugungsanlage 27 über eine Leitung 28 und Leitungen 29 und 30 eingeführt wird; der Fluß durch die Leitungen 29 und 30 wird dabei mittels Ventilen 31 bzw. 32 geregelt. Das trockene Inertgas streift die Reaktionsprodukte von dem Katalysator ab und wird aus den Cyclonen 22 und 23 durch Leitungen 24 bzw. 25 entfernt.

Etwa $1130 \text{ Std}^3/\text{h}$ (40 000 standard cubic feet per hour) Inertgas können in zufriedenstellender Weise als Abstreifmedium angewendet werden. Der gestrippte Katalysator wird von den Cyclonen 22 und 23 zu Standrohren 33 bzw. 34 geleitet von denen jedes etwa 20,4 m (67 feet) hoch ist. In den Standrohren wird eine dichte Katalysatorphase aufrechterhalten

und der Druck am Austrittsende der Standrohre liegt im Bereich von etwa 1,05 bis etwa 1,4 ata (15 - 20 psia) und vorzugsweise etwa 1,33 ata (19 psia). Der Katalysator fließt abwärts durch Schieberventile oder andere geeignete Ventileinrichtungen 35 bzw. 36, die in den Rohren 33 bzw. 34 angeordnet sind, in den Fließbett- oder Wirbelschichtregenerator 15. Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Verbrennungsgas wird bei etwa 1,69 ata (24, psia) durch eine Leitung 37 und ein Gebläse 38 zum Boden oder unteren Abschnitt des Regenerators 15 zugeführt, um auf dem Katalysator abgeschiedenen Koks herunter zu brennen. Die Luft wird auf eine Temperatur in der Gegend von 635 - 677°C (1175 - 1250°F) und vorzugsweise 648°C (1200°F) durch Verbrennung mit Brenngas, z.B. ein C₁ - C₃ Gemisch oder einen anderen geeigneten Kohlenwasserstoffbrennstoff, der dem Regenerator 15 durch eine Leitung 39 zugeführt wird, erhitzt, bevor die Luft aufwärts durch ein Sieb oder Gitter 40 in das Katalysatorbett 41 fließt. Abgas, das durch Verbrennung von Luft und Heizgas und durch Entfernung von Koks von dem Katalysator gebildet worden ist, fließt aufwärts durch den Regenerator 15 über ein dreistufiges Cyclon, das allgemein mit 42 bezeichnet ist, zu einer Auslaßleitung 43. Das Abgas wird dann durch einen Abwärmekessel 44 geleitet, in dem Wärme in Form von etwa 2725 kg/h (6000 lbs/hr) Wasserdampf wiedergewonnen werden kann. Von dem Kessel 44 wird das gekühlte Abgas durch eine Leitung 45 zu einem Kamin (nicht dargestellt) geleitet.

909831/1375

BAD ORIGINAL

Wie vorstehend angegeben, arbeiten die Katalysator-abtrenncyclone bei einem Druck von etwa 0,14 - 0,35 ata (2 - 5 psia) und vorzugsweise etwa 0,21 ata (3 psia). Der vereinigte Reaktorausfluß in der Leitung 26 steht unter einem Druck von etwa 0,14 - 0,21 ata (2 - 3 psia) und hat eine Temperatur von etwa 662°C (1225°F). Der vereinigte Ausfluß wird mit einem Kühlmaterial abgekühlt, das über eine Leitung 47 unter Regelung mittels eines Ventils 48 zugebracht und zu einem Kühlgefäß 46 geleitet wird. In dieser Weise werden etwa 46600 kg/h (102 500 lbs/hr) an vereinigttem Ausfluß bei 662°C (1225°F) mit etwa 682 000 kg/h (1 500 000 lbs/hr) Kühlmaterial, gewöhnlich als "Kühlöl" bezeichnet, von etwa 110°C (230°F) gekühlt. Bei dem Kühlöl kann es sich um irgend-ein geeignetes Kühlmittel, das aus einem Gemisch von flüssi-gen Kohlenwasserstoffen besteht, handeln. Das Kühlgefäß 46 kann geeignete Füllkörper, z.B. Raschig-Ringe o.dgl., oder Verteilungseinrichtungen (nicht dargestellt) zur Förderung und Verbesserung der Berührung von Reaktorausfluß und Kühlöl enthalten.

Der gekühlte Reaktorausfluß wird von einem unteren Abschnitt des Gefäßes 46 durch eine Leitung 49 in das untere Gebiet eines Wäschers 50 geleitet, in dem er sich in Gegen-stromberührung mit einem Kühlöl oder einem Waschmedium be-findet, das durch Leitungen 51 und 52 eingeführt wird. Etwa 393 000 kg/h (865 000 lbs/hr) Kühlöl von 43°C (110°F) werden

909831/1375

BAD ORIGINAL

durch die Leitung 52 und etwa 113 500 kg/h (250 000 lbs/hr) Öl von 38°C (100°F) werden durch die Leitung 51 eingeführt. Butadien und leichtere Gase werden aus dem Wäscher 50 durch eine Überkopfleitung 53 in einer Rate von etwa 51 300 kg/h (113 000 lbs/hr) zu einer Trommel 54 abgezogen, durch die sie bei etwa 40,5°C (105°F) und etwa 0,14 ata (2 psia) geleitet und dann durch eine Leitung 55 zu Kompressoren und Gewinnungsanlagen (beide nicht dargestellt) abgeführt werden. In dieser Weise werden etwa 6 900 kg/h (15 200 lbs/hr) Butadien erzeugt und aus der Anlage gewonnen.

Aus dem Wäscher 50 werden Kühlöl oder Waschmedium bei etwa 110°C (230°F) durch eine Leitung 56 und eine Pumpe 57 in einer Menge von etwa 1 187 000 kg/h (2 615 000 lbs/hr) entfernt. Von der Pumpe 57 wird ein Teil des Materials durch die Leitung 47 und das Ventil 48 zu dem Kühlgefäß 46 geleitet. Der andere Teil des gekühlten Öls wird durch eine Leitung 58 zu dem Wärmeaustauscher 6 geleitet, in dem das Material in indirektem Wärmeaustausch mit Einsatzmaterial aus der Leitung 3 auf etwa 96°C (205°F) gekühlt wird. Aus dem Wärmeaustauscher 6 fließt das Öl zu einem Kühler 62, wo es auf etwa 43°C (110°F) gekühlt wird. Etwa 393 000 kg/h (865 000 lbs/hr) dieses gekühlten Öls werden durch Leitungen 63, 66 und 52 in den Kühlturm 50 geleitet. Die restlichen 113 500 kg/h (250 000 lbs/hr) werden in einem Kühler 67 weiter auf 38°C (100°F) abgekühlt und über die Leitung 51 in den Kopf des Kühlturms 50 eingeführt.

909831/1375

Wenngleich die Erfindung vorstehend im einzelnen in Verbindung mit einer Umwandlung von Butan zu Butadien beschrieben wurde, ist ersichtlich, daß Paraffine mit 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen je Molekül so zu Olefinen und Diolefinen umgewandelt werden können, je nach den Betriebsbedingungen. In ähnlicher Weise können Monoolefine zu Diolefinen umgewandelt werden. Typische Beispiele anderer Paraffine, die als Einsatzmaterialien für das Verfahren geeignet sind, sind Äthan, Propan, Isobutan und 2-Methylbutan (Isopentan). Weiterhin kann Äthylbenzol zu Styrol dehydriert werden.

Wie in dem geschilderten Ausführungsbeispiel gezeigt ist, umfaßt die Kohlenwasserstoffbeschickung ein Gemisch von etwa 2,5 Gewichtsteilen Rückführmaterial auf 1 Gewichtsteil Frischbeschickung. Es ist jedoch ersichtlich, daß dieses Verhältnis in weitem Maße geändert werden kann; vorzugsweise werden Gewichtsverhältnisse von 0,9 : 1 bis 3 : 1 angewendet.

Bei dem Vorerhitzen der Kohlenwasserstoffbeschickung ist es wünschenswert, die Beschickung bis auf etwa die Reaktionstemperatur aufzuheizen oder auf eine Temperatur innerhalb des Reaktionstemperaturbereichs. Vorzugsweise wird die Kohlenwasserstoffbeschickung auf eine Temperatur nicht mehr als etwa 83°C (150°F) unterhalb der Reaktionstemperatur vorerhitzt, wenn sie mit heißem Katalysator zur Bildung einer verdünnten Phase vermischt wird.

Katalysatoren, die bei dem Verfahren brauchbar sind, wurden durch einen besonders bevorzugten Katalysator veran-

BAD ORIGINAL

809831/1375

schaulicht, der Chromoxyd in Abscheidung auf Aluminiumoxyd umfaßt, wobei die Zusammensetzung desselben etwa 18 Gew.-% Chromoxyd und der Rest im wesentlichen Aluminiumoxyd ist. Wenngleich dieser Katalysator bevorzugt wird, können andere Katalysatoren, die für ihre Fähigkeit zur Förderung der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und insbesondere Paraffinen bekannt sind, verwendet werden. Typische Beispiele derartiger Materialien sind: Metalle, wie Nickel, Eisen, Kobalt, Platin und Palladium; Oxyde von Metallen der Gruppen IVA, VA und VIA des Periodensystems nach Mendeleeff, insbesondere Chrom-, Molybdän- und Wolframoxyde in Abscheidung auf verhältnismäßig inerten Trägern oder Unterlagen, für die Aluminiumoxyd ein typisches Beispiel ist. In Verbindung mit derartigen Katalysatoren sollte dafür Sorge getragen werden, daß sie nicht bei übermäßig hohen Temperaturen verwendet werden, bei denen ihre Aktivität wesentlich verringert wird. Demgemäß werden bei der Dehydrierreaktion und während der Regeneration Temperaturen unterhalb der für einen bestimmten Katalysator charakteristischen Desaktivierungstemperatur angewendet. Der bevorzugte Chromoxyd-Aluminiumoxydkatalysator wird beispielsweise Temperaturen nicht höher als 732 °C (1350 °F) ausgesetzt.

In den Förderreaktorleitungen, die in der anliegenden Zeichnung durch die Leitungen 20 und 21 veranschaulicht sind, wird eine verdünnte Phase aus Katalysator in Kohlenwasserstoff aufrechterhalten. Im allgemeinen wird diese Phase

909831/1375

BAD ORIGINAL

zwischen etwa 20 und etwa 50 kg Katalysator je kg Kohlenwasserstoff, vorzugsweise etwa 35 - 45 kg/kg, enthalten.

Wenngleich die Erfindung vorstehend im einzelnen in Verbindung mit bevorzugten Arbeitsweisen und bevorzugten Bedingungen beschrieben wurde, ist ersichtlich, daß Änderungen und Abwandlungen hinsichtlich der Einzelheiten, Arbeitsstufen, Materialien und Anordnung von Teilen vorgenommen werden können, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

BAD ORIGINAL

909831/1375

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Paraffinen, mit 3 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen je Molekül, zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen je Molekül, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) einen Strom, der den Kohlenwasserstoff bzw. das Paraffin enthält, auf eine Temperatur zwischen etwa 593° und etwa 677°C ($1100 - 1250^{\circ}\text{F}$) vorerhitzt,
- (b) einen auf eine Temperatur zwischen etwa 620° und etwa 677°C ($1150 - 1250^{\circ}\text{F}$) vorerhitzten Dehydrierkatalysator in dem vorerhitzten Kohlenwasserstoffstrom zur Bildung einer verdünnten Phase aus dem Katalysator in dem Strom suspendiert,
- (c) die verdünnte Phase mit einer Berührungszeit von etwa 0,8 bis etwa 4,5 Sekunden bei einer Temperatur zwischen etwa 593° und etwa 677°C ($1100 - 1250^{\circ}\text{F}$) und bei einem Anfangsdruck von etwa 0,63 bis etwa 1,76 ata (9 - 25 psia) durch eine Reaktionszone leitet und hierdurch den Kohlenwasserstoff zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff dehydriert,
- (d) die sich ergebenden dampfförmigen Produkte, die Olefine

909831/1375

- und/oder Diolefine und suspendierten Katalysator enthalten, aus der Reaktionszone bei einem Druck von etwa 0,14 bis etwa 1,05 ata (2 - 15 psia) abzieht,
- (e) die dampfförmigen Produkte unmittelbar abkühlt,
 - (f) kontinuierlich verbrauchten Katalysator abführt und
 - (g) die gekühlten dampfförmigen Produkte, die die ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten, abzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenwasserstoff ein Paraffin mit 4 - 6 Kohlenstoffatomen je Molekül, von denen mindestens 4 in einer geraden Kette angeordnet sind, verwendet, die Reaktion zur Bildung eines Diolefins mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen je Molekül regelt, hierzu in der Arbeitsstufe (c) eine Berührungszeit von etwa 0,8 bis etwa 2,0 Sekunden bei einer Temperatur zwischen etwa 607° und 648°C (1125 - 1200°F) und einem Anfangsdruck von etwa 0,63 - 1,05 ata (9 - 15 psia) aufrechterhält und nach der Arbeitsstufe (c) die sich ergebende verdünnte Phase direkt und aufwärts aus der ersten Reaktionszone in und aufwärts durch eine zweite Reaktionszone über eine Berührungszeit von etwa 0,8 bis etwa 2,0 Sekunden bei einer Temperatur zwischen etwa 593° und etwa 648°C (1100 - 1200°F) und einem Anfangsdruck von etwa 0,42 bis etwa 0,70 ata (6 - 10 psia) leitet, so daß Monoolefine im wesentlichen zu dem Diolefin dehydriert werden, die dampfförmigen Produkte aus der Arbeitsstufe (d) bei einem Druck von etwa 0,14 - 0,35 ata (2 - 5 psia) abzieht und die Arbeitsstufen (e) - (g) zur Gewinnung des

BAD ORIGINAL

909831/1375

Diolefinen durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Paraffin Butan verwendet und als Olefin Butadien gewinnt, die Arbeitsstufe (b) bei einer Temperatur zwischen etwa 648° und etwa 692°C ($1200 - 1280^{\circ}\text{F}$) durchführt, die Arbeitsstufe (c) bei etwa 620° bis 677°C ($1150 - 1250^{\circ}\text{F}$) über 1,5 - 4,5 Sekunden bei einem Anfangsdruck von etwa 0,63 - 1,05 ata (9 - 15 psia) ausführt und die Arbeitsstufe (d) bei einem Druck von etwa 0,14 - 0,35 ata (2 - 5 psia) durchführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die verdünnte Phase aufwärts durch die Reaktionszone leitet und von einem oberen Teil der Zone abzieht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatordichte in der Reaktionszone zwischen etwa 4,8 und etwa 48 g/l (0,3 - 3,0 pounds per cubic foot) hält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Butan enthaltende Strom n-Butan und Butene umfaßt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dehydrierkatalysator eine Vereinigung von Chromoxyd und Aluminiumoxyd, die etwa 18 Gew.-% Chromoxyd und etwa 82 Gew.-% Aluminiumoxyd umfaßt, verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 7, dadurch

909831/1375

BAD ORIGINAL

gekennzeichnet, daß man den verbrauchten Katalysator mit einem sauerstoffhaltigen Gas regeneriert, auf eine Temperatur zwischen etwa 648° und etwa 677°C (1200 - 1250°F) wiedererhitzt und danach zur Suspendierung in dem vorerhitzten Butanstrom im Kreislauf zurückführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Butadien aus den gekühlten dampfförmigen Produkten gewinnt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mehrzahl von vorerhitzten Butan enthaltenden Strömen zuführt und eine Mehrzahl von verdünnten Phasen daraus bildet, und die dampfförmigen Produkte vereinigt und abkühlt.

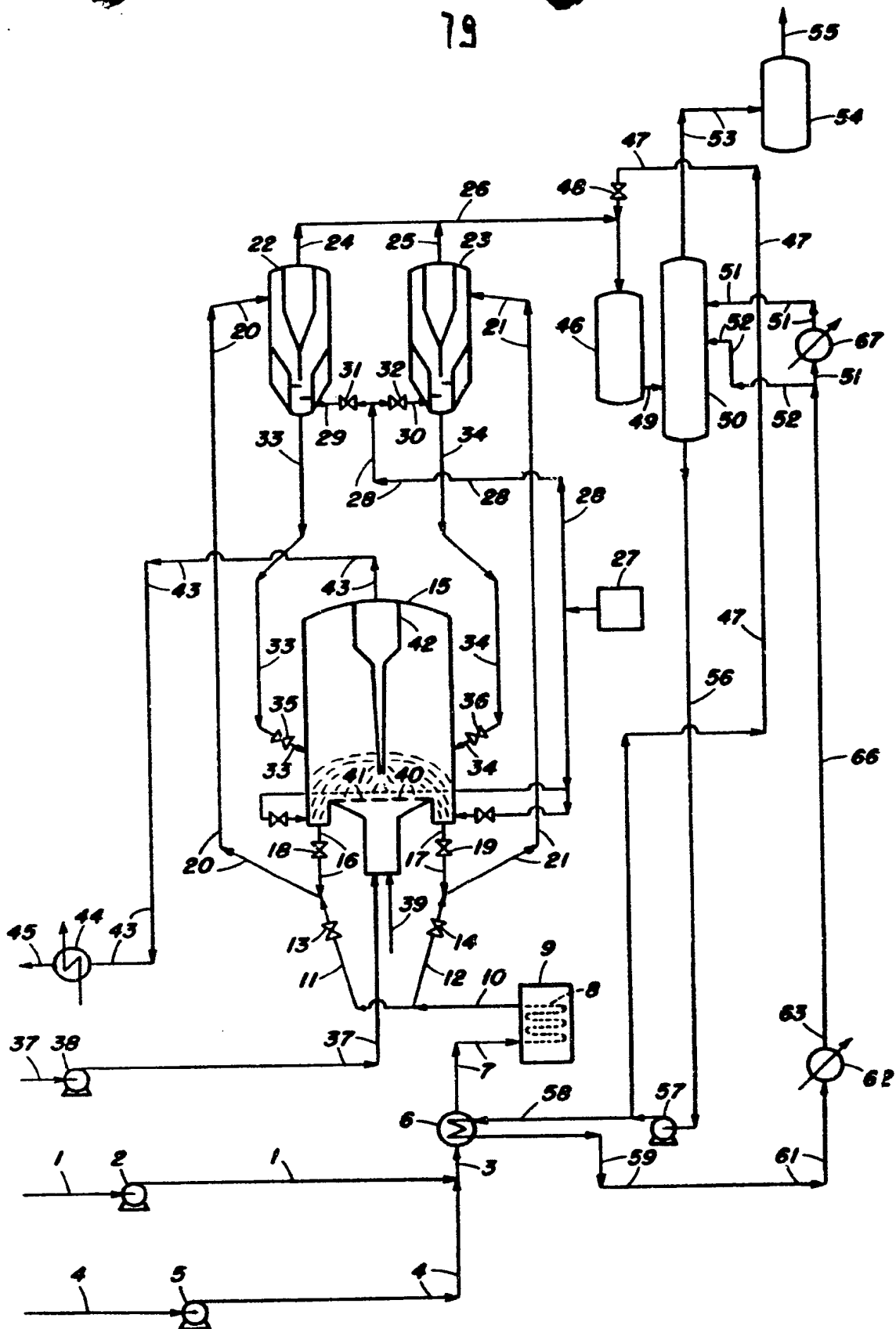
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die dampfförmigen Produkte mit Öl auf eine Temperatur unterhalb etwa 66°C (150°F) abschreckt.

909831/1375

BAD ORIGINAL

-18-
Leerseite

79



909831/1375

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)